

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 1 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 3 8 2 1 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 8 2 1 2]

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

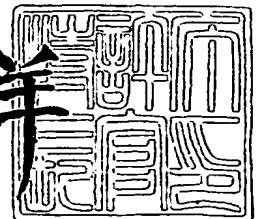
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 2054052016
【提出日】 平成16年 2月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 67/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 山下 武彦
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市千種区不老町 名古屋大学内
 【氏名】 武田 邦彦
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 谷 美幸
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 久角 隆雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-329631
 【出願日】 平成15年 9月22日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

主たる成分として植物資源を原料とする成分と、難燃性を付加する成分とが配合されていることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

植物資源を原料とする主たる成分は、少なくとも乳酸基、1, 4 ブタンジオール基、コハク酸基のいずれかを含有することを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

難燃性を付加する成分は、ハロゲン化合物、リン化合物、無機化合物、シリコン化合物のいずれかを含有することを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

植物資源を原料とする成分と難燃性を付加する成分とが混練されて配合されたことを特徴とする組成物の作成方法。

【請求項 5】

植物資源を原料とする成分と難燃性を付加する成分とが混練されて配合された組成物を射出もしくは圧縮成形法で成形することを特徴とする組成物の成形方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】難燃性を配合した植物資源を原料とする組成物、ならびにその成形方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物資源を原料としたプラスチックに難燃性を付加する組成に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、土中に埋め立てるとバクテリア作用によって分解するプラスチックが注目されている。生分解性プラスチックと呼ばれるこれら樹脂は、好気性バクテリア存在下で分解し、水 (H_2O) と二酸化炭素 (CO_2) に分解する特性を有し、農業用途や、使い捨て的な商品の包装材、コンポスト対応ゴミ袋等への実用化が実施されている。

【0003】

土中バクテリアによる分解は、従来の焼却処理と比較し、格段に CO_2 排出量を小さくすることが可能で、地球温暖化防止対策の意味からも、使用済みプラスチックを回収する必要がないため、ユーザー側からも支援されて市場は拡大の方向にある。

【0004】

生分解性プラスチックは、その構造組成から大きくポリ乳酸系（以下、PLAと記す）、PBS（ポリブチルサクシネート（1, 4ブタンジオール基とコハク酸基の共重合樹脂））系、PET（ポリエチレンテレフタレート）系の3つに分割される。それぞれの特徴は図Aに示す通りである。

【0005】

また、これら生分解性プラスチックにはもうひとつ大きな特徴がある。合成原料が石油等の化石資源を用いるのではなく、トウモロコシ、サツマイモ等の植物が作り出す糖분을原料とした工業的生産の可能性を有することである。この意味からこれら生分解性プラスチックはバイオプラスチックとも呼ばれる。中でもPLAはトウモロコシを原料とした大量生産が開始されたことから、脚光を浴びており、生分解用途に限定せず多種多様の応用技術開発を要望する声は大きい。

【0006】

しかしながら、これらバイオプラスチックを既存の材料と置き換えを実施するには、特性を改善する必要がある。図Bに一般的なプラスチックとして、ポリスチレン（PS）、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（以下、ABSと記す）を、バイオプラスチックとしてポリ乳酸（PLA）、PBSを例とし、それぞれの物性表を示す。「曲げ弾性率」、「曲げ強度」は剛性を表し、数値が大きいほど高剛性であり、また「アイゾット衝撃強さ」は衝撃に対して破損のしやすさを表し、数値が大きいほど衝撃に対して割れにくいものである。「熱変形温度」は、熱をかけて変形を始める温度であり、数値が高いほど高温条件でも使用が可能となるものである。

【0007】

この図面より、PLAは硬くてもろいことが、PBSはやわらかい特性を有することがわかる。また熱的にはPLAは耐熱性に乏しく、PBSはABS以上の耐熱性を有することがわかる。

【0008】

このようなバイオプラスチックの特性改善方法として、他の成分を配合する方法が提案されている。例えば、PLAに合成マイカを0.5-20wt%程度配合することで、耐熱性を向上させることが提案されている。また同時に、生分解性樹脂の加水分解（生分解作用）を抑制する添加剤（カルボジイミド化合物）を配合することを提案している（以下の特許文献1参照）。

【0009】

上記の方法により、PLA樹脂は射出方式による成形、機械加工による変形が小さく、結果として電気製品の外装体が作成可能となり、高温化での変形を最小限に抑制できるこ

とが報告されている。

【0010】

また、PLAにケナフ繊維を配合することで、パソコン外装体への応用の可能性を報告した例がある（以下の非特許文献1参照）。ケナフ繊維を配合したPLA樹脂の成形後、アニール工程を追加するとPLA樹脂の弱点である耐熱性を改善でき、パソコン外装体への応用可能性を報告している。

【0011】

このようにバイオプラスチックは他成分との配合技術を駆使することで、家庭電化製品の外装体への応用技術開発が日夜推進されている段階にある。

【特許文献1】特開2002-173583号公報

【非特許文献1】芹沢他，“ケナフ繊維強化ポリ乳酸の開発”（第14回プラスチック成形加工学会年次大会講演予稿集，第161頁-162頁，2003年）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、上記特許文献、非特許文献に記載の樹脂組成では、耐熱性向上に的を絞った提案であり、家庭電化製品の外装体に应用するに必要な難燃性が付加することができていない。したがって、内部に高電圧部分を有するテレビジョンセット等の電化製品の外装体に应用することができない。また近年の電化製品は安全性を重視し、内部に高電圧素子を有さない機器においても難燃性を有する樹脂を採用する傾向にあり、難燃性を付加した樹脂でなければ他の特性を満足するバイオプラスチックが完成しても有益に活用できる場面は少ない。

【0013】

本発明は、上記問題点を鑑みなされたものであり、バイオプラスチックに難燃性を付加し、例えば電化製品の外装体としての特性を付加する組成を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

樹脂に難燃性を付加する方法としては、難燃剤を添加する方法がある。難燃剤はハロゲン系、リン系、無機系、シリコン系など多種多様な成分が開発されており、用途に合わせて含有量、含有比が最適化され、化石資源を原料とした樹脂に应用されている。本発明者らは上記難燃剤を植物原料樹脂に混練することで、植物原料樹脂の難燃性を向上させる効果を付加することが可能であることを見出した。

【0015】

本発明は、主たる成分として植物資源を原料とする樹脂に、難燃性を付加する成分を配合する事の特徴とした組成物に関するもので、植物資源を原料とする樹脂がポリ乳酸（PLA）、PBS等の生分解性基を有す事の特徴とする。

【0016】

また本発明は、植物を原料として合成される基が、乳酸基、1，4ブタンジオール基、コハク酸基のいずれかの基である組成物に関するものである。

【0017】

また本発明は、配合する難燃性を付加する成分に関するもので、難燃剤組成がハロゲン系、リン系、無機化合物系、シリコン系などの少なくとも一種を適量配合することを特徴とする組成物に関するものである。

【0018】

また本発明は、その組成物のための配合方法である。配合方法としては樹脂溶解に用いられる混練時に配合することを特徴とする。混練工程はプラスチック製造時もしくは成形時に必要不可欠な工程であうため、難燃剤配合に必要な工程増は発生せずコスト的な上昇も最小限に抑制することが可能である。

【0019】

また本発明は、上記の組成物の成形方法に関するものである。射出もしくは圧縮成形法

で成形するため生産設備においても大きな変更を実施する必要がなく、安易に従来プラスチックからバイオプラスチックへの移行を推進することが可能となる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、地球環境にやさしい植物原料樹脂において、製造工程を増加させることなく難燃性を付加することが可能で、結果として、電化製品等の外装体として使用することが可能となり工業的価値が大なるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

樹脂を電化製品の外装体として成形するには、樹脂を溶解し、所定の形状を有する金型に射出成形する方法や、樹脂を溶解し所望の金型を押し付ける圧縮成形法が一般的である。

【0022】

ペレット状の樹脂は溶解させることで、所望の形状に成形することが可能になる、その際、着色剤を混練することで樹脂を所望の色を着色することも可能である。

【0023】

以上のように、樹脂を外装体として使用する際には、混練機による混練工程が必要不可欠である。また物性調整のため、他の組成成分を配合する場合も、混練機を用いた混合配合法が多く用いられる。

【0024】

本発明は混練時に所望量の難燃剤を混練する事を提案するものであるため、難燃剤コスト以外のコスト増は発生することはない。

【0025】

混練する難燃剤は必要とされる難燃性、他物性とのバランスで多種多様の成分系が考えられる。例えばハロゲン系、リン系、無機化合物系、シリコン系、などが挙げられるが、これらを複合して使用する場合もあれば、他の成分系を配合する場合があり、これらに限定されるものではない。

【0026】

ハロゲン系難燃剤としては、たとえば、テトラプロモビスフェノールA (TBBA)、デカプロモジフェニルオクサイド (DBDPO)、ヘキサプロモシクロデカン (HBCD)、オクタプロモジフェニルオキサイド (OBDPO)、ビストリプロモフェノキシエタン (BTBPE)、トリプロモフェノール (TBP)、エチレンビステトラプロモフルタリミド、TBAポリカーボネートオリゴマー、臭素化ポリスチレン、TBAエポキシオリゴマー、TBAエポキシポリマー、TBAビスプロモプロピルエーテル、エチレンビスペンタプロモジフェニル、ポリプロモフェニルオキサイド、ヘキサプロモベンゼンなどの臭素系難燃剤および、塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカン、クロレンド酸などに代表される塩素系難燃剤が挙げられる。

【0027】

リン系難燃剤としては、たとえば、TPP、トリアリルフォスフェート、芳香族リン酸エステル、2エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、TCP、クレジルフェニルフォスフェート、レゾルジールビス(ジフェニル)フォスフェート、トリス(クロロエチル)フォスフェート、トリス-β-クロロプロピルフォスフェート、トリスジクロロプロピルフォスフェート、含ハロゲン縮合リン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩、赤リンなどが挙げられる。

【0028】

無機系難燃剤としては、たとえば、 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 Sb_2O_3 、グアニジン酸、 Sb_2O_5 、ホウ酸亜鉛、モリブデン化合物、スズ酸亜鉛などが挙げられる。

【0029】

その他の難燃剤としては、たとえば、シリコン系難燃剤、臭酸化芳香族トリアジン、複

合型難燃剤が挙げられる。

【0030】

混練する難燃剤は上記化合物が一般的であるが、その他の難燃性を付加可能な物質であれば何でもよく、これらに限定されるものではない。また上記難燃剤は必要とされる、難燃性や、特性に適合するよう、単独で使用しても、複数個の難燃剤を混合使用してもよく、その組成成分比も限定されるものではない。

【0031】

上記のごとく、混練工程は、樹脂を外装体に应用する場合に必要な工程であるため、混練時に所望の難燃剤を混練することは、実質上の作業工程増とはならない。

【0032】

また混練工程は、成形直前の樹脂溶解時に実施しても、混練後、再度ペレット化してもどちらでもよく特に限定されるものではない。

【実施例1】

【0033】

本発明の組成物の配合シーケンス（順序）の一例を図1にフロー図として示す。

【0034】

本実施例では、トウモロコシを原料として合成されたポリ乳酸（PLA）70wt%と、耐熱性向上を目的としてポリブチルサクシネート（PBS）を30wt%とを2軸混練機を用いて混練ペレットを作成する（ステップ1）。

【0035】

そして得られたペレット（85wt%）に難燃剤としてテトラプロモビスフェノールA（TBBA）を15wt%を加え、2軸押し出し成形機にて185℃で混練し（ステップ2）、125×13×3.2mmの試験片を射出成形した（成形温度180℃、金型温度25℃）（ステップ3）。

【0036】

この試験片をUL94準拠の炎高さ20mmの垂直燃焼試験を実施した。その結果を図2に示す。同図から上記サンプルはUL規格V0であることが判明した。

【0037】

また他の例として、ポリ乳酸（PLA）：ケナフ繊維＝70：30で配合されたプラスチックに、 $Mg(OH)_2$ を5%の配合した樹脂を成形した試験片で（実施例1）と同様の実験を行った。その結果、V0規格に適合する難燃性を有することがわかった。

【実施例2】

【0038】

本発明の組成物の配合シーケンス（順序）の他の例を図3にフロー図として示す。

【0039】

トウモロコシを原料として合成されたポリ乳酸（PLA）70wt%と、耐熱性向上を目的としてポリブチルサクシネート（PBS）を30wt%とを2軸混練機を用いて混練ペレットを作成する（ステップ1）。

【0040】

そして得られたペレット（90wt%）に難燃剤としてアセチルアセナト鉄（ $Fe(acac)_3$ ）を SiO_2 多孔体に添着させたものを10wt%を加え、2軸混練機にて185℃で混練し（ステップ2）、125×13×3.2mmの試験片にプレス成形した（成形温度180℃、120kg/cm²）（ステップ3）。

【0041】

この試験片をUL94準拠の炎高さ20mmの垂直燃焼試験を実施した。結果を図4に示す。その結果、上記サンプルはUL規格V0であることが判明した。

【0042】

これにより、ノンハロゲンの材料により、難燃化が可能となった。

【0043】

なお、難燃剤の含有成分比は必要とされる難燃性の度合い、難燃剤含有による他の物性

変化量により最適値が存在するが、おおむね 5 % から 40 % の配合比が良好な結果をもたらす場合が多い。難燃剤が 5 % 以下の場合は、顕著な難燃性向上効果が得られにくく、30 % 以上の場合は、難燃剤の悪影響（流動性の低下による成形性不良など）が顕著になるためである。

【0044】

また他の例として、ポリ乳酸（PLA）50 wt % とポリブチルサクシネート 22.5 wt %、TBBA 22.5 wt %、Mg（OH）25 wt % の配合比で 2 軸押し出し機に投入し、500 rpm、195℃で混練を行い、溶解物を TV バックカバーの金型に射出成形を行った。成形温度は 180℃で行い、急冷による難燃剤溶出を回避するため金型温度は 80℃で行った。成形後、金型を冷却し、室温状態で成形品を取り出し、テレビジョン受像機のバックカバー形状を有する樹脂を作成した。

【0045】

成形品を「従来の PS（ポリスチレン）＋難燃剤」から形成されたテレビジョン受像機バックカバーと物性を比較検討したが、大きな差異は確認されなかった。

【産業上の利用可能性】**【0046】**

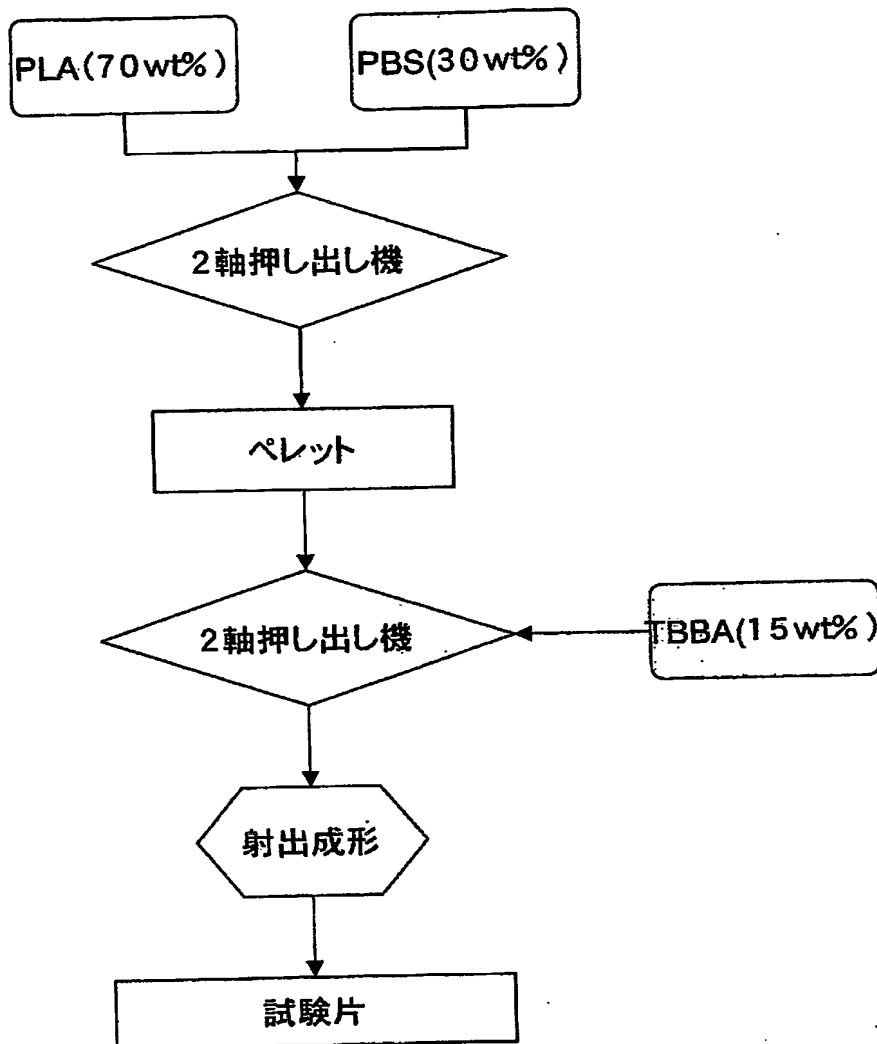
本発明の、難燃性を付加した植物資源を原料とするプラスチック組成物によれば、地球環境にやさしい、植物原料樹脂に製造工程を増加させることなく難燃性を付加することが可能で、結果として、電化製品等の外装体として使用することが可能となり工業的価値大なるものである。

【図面の簡単な説明】**【0047】**

- 【図 1】** 本発明の一例である組成物を作成するためのフローを記す図
- 【図 2】** 同組成物の特性を示す図
- 【図 3】** 本発明の他の例である組成物を作成するためのフローを記す図
- 【図 4】** 同組成物の特性を示す図
- 【図 5】** バイオプラスチックの特性を示す図
- 【図 6】** 一般プラスチックとバイオプラスチックの特性を示す図

【書類名】 図面

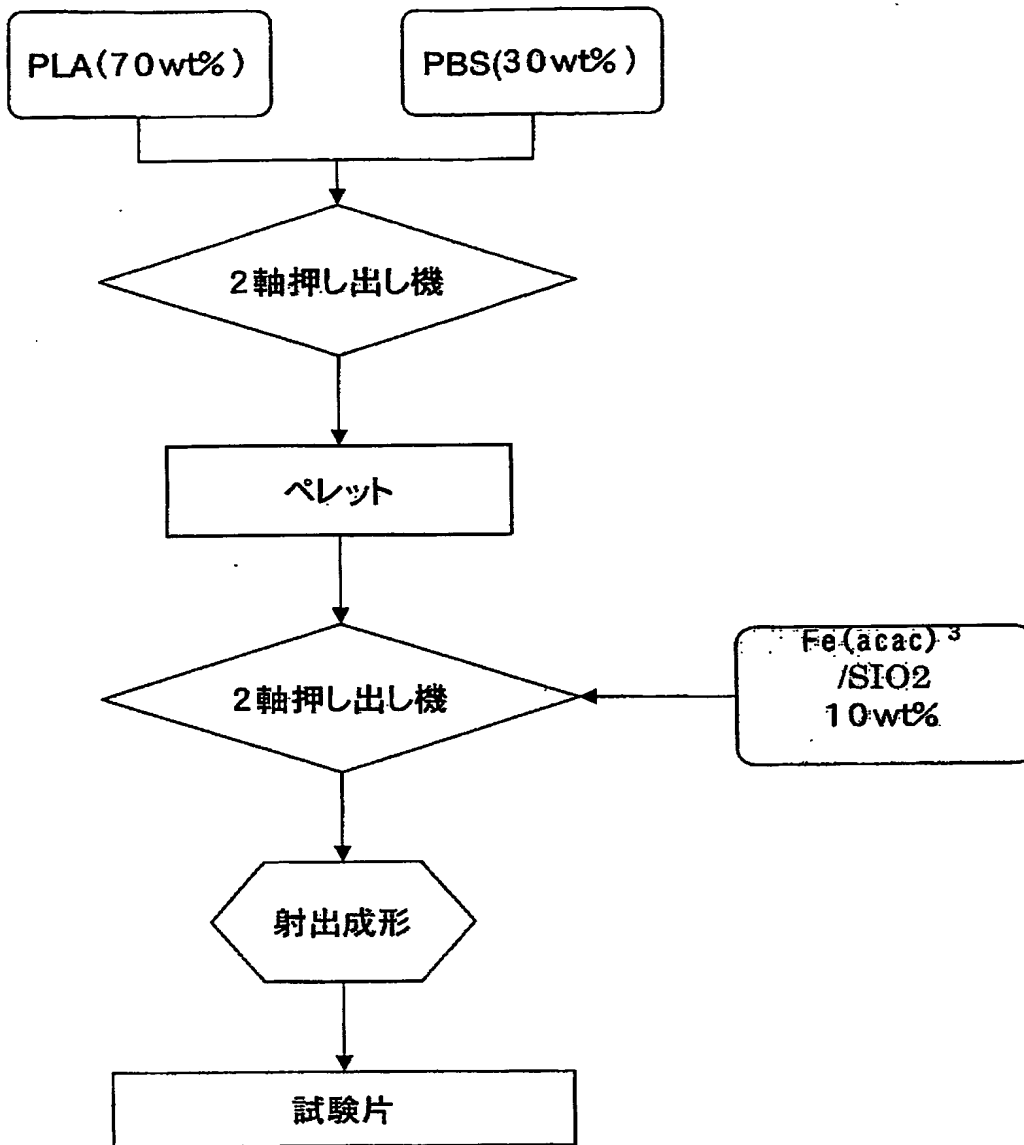
【図 1】



【図2】

項目	結果
残炎時間	10秒
5本の残炎時間合計	60秒
2回目の接炎後の残炎時間	12秒
クランプまで達する残炎または残じん	なし
燃焼物または落下物による脱脂綿の着火	なし
判定	V0

【図 3】



【図 4】

項目	結果
残炎時間	11 秒
5本の残炎時間合計	65 秒
2回目の接炎後の残炎時間	13 秒
クランプまで達する残炎または残じん	なし
燃焼物または落下物による脱脂綿の着火	なし
判定	V0

【図 5】

	PLA	PBS	PET
	ポリ乳酸	ポリブチル サクシオネート	ポリエチレン テレフタレート
生分解性	◎	◎◎	○
原料	植物	石油	石油
	植物原料の合成方法の報告あり		

【図 6】

プラスチック名	単位	一般的なプラスチック		バイオプラスチック	
		ポリスチレン	ABS	ポリ乳酸 (PLA)	PBS
曲げ弾性率	MPa	2250	2100	4500	1950
曲げ強度	MPa	47	70	132	55
アイゾット衝撃強さ	J/m	80	200	46	ND
熱変形温度	℃	80	96-100	66	97

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】植物を原料とするプラスチック樹脂は、地球環境に優しい樹脂として、次世代での応用技術開発が期待されている。一方、これら組成はその生分解性ゆえに難燃性を有さず、家庭電化製品の外装体などへの応用は実現されていない。そこで地球環境にやさしい植物を原料とするプラスチック樹脂に難燃性を付加する組成を提供すると共に、従来製法を変更することなく組成を実現する方法を提供する。

【解決手段】植物原料樹脂に難燃剤を配合することで、難燃性を付加することが可能である。難燃剤配合は樹脂混練時に他樹脂や着色剤配合と同時に行うことで、難燃剤配合に伴う工程の増加は発生しない。また成形前の樹脂溶解時に混練する事も可能である。

【選択図】図 1

特願 2 0 0 4 - 0 3 8 2 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社